Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Ein Beitrag zur Charakterisierung aromatischer Amine, Amidosäuren und Pyridine.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Facultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

Sonnabend, den 27. Juli 1901, Mittags 12½ Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Martin Heidrich

aus Reichenbach O.-L.

ACAD. MEDICAT BIBL.

Opponenten:

Herr **Ernst Thorausch,**

Assistent am chemischen Institut der Universität Breslau.

Herr cand. phil. **Karl Löffler.**

Breslau

Buchdruckerei H. Fleischmann

1901

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0031

Dem Andenken meiner lieben Eltern.

Dem Andenken meiner lieben Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommer-Semester 1900 im Technologischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg, im Winter-Semester 1900/1901 und Sommer-Semester 1901 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. A. Ladenburg

für das mir bewiesene Wohlwollen, für die Anregung und bereitwillige Unterstützung bei Ausführung der nachstehenden Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ebenso bin ich dem Herrn Privatdocenten

Dr. M. Scholtz

für die jederzeit freundlichst erteilten Ratschläge zu bestem Danke verpflichtet.

Für die Gewinnung des künstlichen Indigos wurde dank der grossen Mühen und geistigen Arbeiten der Wissenschaft, sowie der spekulativen Bestrebungen der Industrie, durch welche auf diesem Gebiete die Ergebnisse wissenschaftlicher Forschung auch einen praktischen Wert erlangten, eine brauchbare und sichere Grundlage gewonnen. Der geniale Gedanke des leider allzufrüh verstorbenen Heumanns war es, durch den nach mühevoller, zielbewusster Geistesarbeit schliesslich das grosse Ziel erreicht wurde: der Ersatz des natürlichen Indigos durch den synthetischen. Seit jener die Welt überraschenden Entdeckung (1890), dass man nämlich durch Schmelzen der aus der Anthranilsäure und Monochloressigsäure darzustellenden Phenylglycocollorthocarbonsäure bei Gegenwart von Aetzkali zum Indigo gelangen könnte, spielte die Darstellung der Anthranilsäure die Hauptrolle.

Zunächst war man auf das Orthonitrotoluol angewiesen; man konnte dasselbe zu Nitrobenzoësäure oxydieren und diese reducieren, oder man konnte umgekehrt das Reduktionsprodukt des Orthonitrotoluols, das Orthotoluidin, beziehungsweise seine Acetylverbindung zu Anthranilsäure oxydieren. Wenn nun auch die Darstellung genannter Säure aus der Phtalsäure und damit aus dem Naphtalin erst zu dem so schönen Erfolge führte, so war mir doch infolge eines Patentes der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik[1]) über die Oxydation des Orthotoluidins zu Anthranilsäure die Möglichkeit gegeben, auf bequemem Wege die höheren

[1]) D.R.P. 1897. XII. Nr. 94629.

Homologen des Toluidins z. B. das m-Xylidin zu Amidoisophtalsäure zu oxydieren und die erhaltene Säure zu untersuchen.

Der Weg zur Gewinnung der Amidoisophtalsäure wurde bereits durch eine Arbeit von A. W. Hofmann[1]) angedeutet. Derselbe erhielt nämlich die Acetamidoisophtalsäure durch Oxydation des m-Acetxylids mittelst Permanganatlösung, während er die Säure selbst wegen der nur äusserst schwierig abspaltbaren Acetylgruppe trotz aller Bemühungen nicht erhalten konnte. Vielmehr musste er ganz und gar auf die Vollendung seines Planes verzichten in Rücksicht darauf, dass verdünnte Permanganatlösung das Ausgangsmaterial unverändert liess, concentrirtere unter teilweiser Verbrennung des m-Acetxylids nur zu höchst mangelhaften Ausbeuten führte, deren weitere Verarbeitung auf die freie Säure so gut wie unmöglich schien.

Erst R. Löwenherz[2]) erhielt gelegentlich der Spaltung des Orthotolidins die Amidoisophtalsäure selbst, und zwar gelang ihm die Abspaltung der Acetylgruppe nach einer von ihm selbst gefundenen Methode durch Erhitzen mit Schwefelsäure, einem Wege, den ich trotz der dabei beobachteten Verluste in Ermangelung eines besseren selbst einschlagen musste. Mir glückte die Darstellung der Acetamidoisophtalsäure mit 45 procentiger Ausbeute durch Oxydation des m-Acetxylids nach dem bereits erwähnten Patente der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, das ja für die Gewinnung der Anthranilsäure und damit des Indigos einige, wenn auch nur vorübergehende Bedeutung erlangte. Auch ein wissenschaftliches Interesse hatte die Anwendung des Patentes insofern, als dadurch zugleich bewiesen wurde, dass auch bei den Versuchen im Laboratorium diese Eroberung der Technik zu guten Resultaten führte und wohl auch fernerhin, bei ähnlichen Oxydationen mutatis mutandis benutzt, die dabei leider nur zu oft geringen Ausbeuten wesentlich verbessern helfen wird.

---

[1]) Ber. IX. 1300.

[2]) Ber. XXV. 2. 2795.

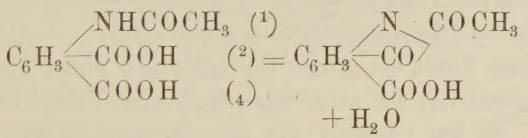
Durch einen Zusatz der berechneten Menge Bittersalz wird das auf die zu oxydierende Base leicht zersetzend wirkende KOH in statu nascendi in K_2SO_4 verwandelt, während $Mg(OH_2)$, eine viel schwächere, die Reaktion nicht beeinträchtigende Base, resultiert. Der Vorgang ist demnach im Princip folgender:

I) $2\ KMnO_4 + H_2O = 2KOH + 2MnO_2 + 30.$

II) $2\ KOH + MgSO_4 = Mg(OH)_2 + K_2SO_4.$

Ein weiterer Vorteil dieser Methode besteht auch darin, dass man viel concentrirtere Permanganatlösung anwenden kann, als ohne Anwendung von Bittersalz möglich wäre, was ja, wie bei der Oxydation des m-Acetxylids, so in vielen andern Fällen von nicht zu unterschätzendem Werte sein dürfte.

Von der Gewinnung charakteristischer Salze der Acetamidoisophtalsäure musste deshalb abgesehen werden, weil die Alkalisalze der Säure zu grosse Löslichkeit, die der alkalischen Erden keinen Schmelzpunkt zeigten. Auch missglückte jeglicher Versuch, die Acetamidoisophtalsäure zu nitrieren oder sonst eine der üblichen Reaktionen durchzuführen, sodass der Gedanke an eine Anhydridbildung nicht unberechtigt erschien:



Allein die sowohl mit verdünnter Salzsäure, als auch mit verdünnter Essigsäure gefällte, bei 120 wie bei 150° getrocknete Substanz zeigte in den Analysen dasselbe Resultat. Ebensowenig entsprach die Amidoisophtalsäure meinen Erwartungen. Jedenfalls zeigte sie sich durchaus nicht so reaktionsfähig, dass sich eine weitere Verarbeitung als vorteilhaft und geeignet erwiesen hätte.

Meine so getäuschten Hoffnungen in der Acetamidoisophtalsäure und Amidoisophtalsäure veranlassten mich betreffs Individualisierung der beiden Säuren, m-Dinitrochlorbenzol (1. 2. 4.) einwirken zu lassen, eine Idee, die insofern nicht allzu fern lag, als dasselbe Reagenz bereits zur Charakte-

risierung der as-Amidosalicylsäure[1]) der o-Amidobenzoësäure und m-Chlor- o-Amidobenzoësäure[2]), sowie von Aminen und Phenolen[3]) benutzt wurde. Auch mit diesen Versuchen hatte ich keinen Erfolg, vielmehr entstand beim Erhitzen der Acetamidoisophtalsäure im geschlossenen Rohre unter Zusatz von 85% Alkohol die freie Säure, welches Resultat wegen der schwierigen Abspaltbarkeit der Acetylgruppe[4]) von vornherein nicht so ohne weiteres zu erwarten war, während aus der freien Säure, obgleich bei den verschiedensten Temperaturen (120—180°) erhitzt wurde, entweder die Ausgangsmaterialien wiedergewonnen oder wie zum Beispiel nach vierstündigem Erhitzen auf 180° Zersetzungsprodukte erhalten wurden. Der Gedanke indessen, dass nicht allein der acidificierende Einfluss der beiden Carboxylgruppen das Misslingen der Versuche herbeigeführt haben dürfte, sondern vielmehr der Grund dafür auch mit in der Stellung der Amidogruppe zu suchen wäre, bewog mich zur Entscheidung der Frage, die Einwirkung des m-Dinitrochlorbenzols auf die Amidobenzoësäuren, sowie im Anschluss hieran auf einige aromatische Amine zu studieren.

Schon mehrfach ist das m-Dinitrochlorbenzol, beziehungsweise das m-Dinitrobrombenzol eingehenden Studien unterworfen und durch die grosse Beweglichkeit seines Chloratoms Ausgangsmaterial für zahlreiche chemische Verbindungen geworden. So hat Clemm[5]) auf dasselbe verschiedene Reagentien einwirken lassen, hauptsächlich Alkali, alkoholisches Ammoniak und Anilin. Beim Erwärmen mit zwei Aequivalenten Kalihydrat und noch schneller und heftiger mit alkoholischem Natriumhydrat wird es in Dinitrophenol umgewandelt; beim Digerieren mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre bei 100—120° wird das Chloratom

---

[1]) Ber. XVI. R. 50. Annal. 273. 118.
[2]) Ber. XVIII. 1448.
[3]) Ber. III. 126. IX. 977. 981. 1178. XII. 762. XV. 1233.
[4]) Ber. IX. 1300.
[5]) Ber. III. 126.

gegen den Amidrest ausgetauscht, und es bildet sich Dinitroanilin im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + 2NH_3 = C_6H_3(NO_2)_2NH_2 + NH_4Cl.$$

Beim Erhitzen mit Anilin verläuft die Reaktion in analoger Weise, indem das m-Dinitrochlorbenzol in das Dinitrodiphenylamin übergeht.

Willgerodt[1]) hat dann die Umsetzung des m-Dinitrochlorbenzols weiteren Untersuchungen unterworfen. Beim Einwirken einer schwefelwasserstoffhaltigen, alkoholischen Anilinlösung wird neben Dinitrodiphenylamin Dinitrophenylmerkaptan erhalten. Kocht man das aus dem m-Dinitrochlorbenzol erhaltene Dinitroanilin mit Kalilauge, so gelingt es, dasselbe in Dinitrophenol und Ammoniak zu zerlegen:

$$C_6H_3(NO_2)NH_2 = KOH + C_6H_3(NO_2)_2OK + NH_3.$$

Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Paratoluidin mit m-Dinitrochlorbenzol, so entsteht ein Dinitrophenylparatoluidid vom Schmelzpunkt 137°.

Bei der Einwirkung von Benzidin[2]) können zwei verschiedene Derivate erhalten werden, je nachdem die Reaktion in kochender Lösung oder bei 100—120° im geschlossenen Rohre vor sich geht. Im ersteren Falle hat die Substitution in einem Amidwasserstoffe stattgefunden:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - NH - C_6H_3(NO_2)_2 \\ | \\ C_6H_4 - NH_2, \end{array}$$

im zweiten in beiden:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - NH - - C_6H_3(NO_2)_2 \\ | \\ C_6H_4 - NH - C_6H_3(NO_2)_2. \end{array}$$

Beim Behandeln von m-Dinitrochlorbenzol mit Oxamid[3]) kann nur Dinitranilin nachgewiesen werden. Dasselbe Resultat ergiebt die Einwirkung von Carbamid und Acetamid[4]).

---

[1]) Ber. IX. 977.
[2]) Ber. IX. 981.
[3]) Ber. IX. 1717.
[4]) Ber. X. 1689.

In beiden Fällen entstehen neben Dinitranilin noch andere Spaltungsprodukte (Kohlensäure, Kohlenoxyd etc.) Bei der Behandlung mit Sulfocarbanilid[1]) und Carbanilid resultiert als Hauptreaktionsprodukt Dinitrodiphenylamin. Mit Dibromdiphenylharnstoff[2]) bildet sich aus m-Dinitrochlorbenzol. Bromdinitrodiphenylamin; Sulfoharnstoff ergiebt neben andern Produkten das oben erwähnte Dinitrophenylmerkaptan.

Ferner hat Willgerodt[3]) verschiedene Dinitrophenyläther dargestellt und eine ganz allgemeine Bildungsweise derselben kennen gelehrt: sie entstehen am besten, wenn zu dem in dem betreffenden Alkohol gelösten Dinitrochlorbenzol die berechnete Menge Aetzkali hinzugefügt wird, sodass 1 Molekül auf 1 Molekül reagiert. Auf diese Weise bilden sich die Aether sofort oder beim Erwärmen, indem Chlorkalium als Nebenprodukt entsteht im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + KOH + ROH = C_6H_3(NO_2)_2OR + + KCl - H_2O.$$

Ein Überschuss von Aetzkali bewirkt wieder Verseifung des Aethers, sodass Dinitrophenol resultiert.

Nach dieser Methode sind von Willgerodt die Dinitrophenyläther des Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isoamyl-, Allyl-, Alkohols, des Glycerins und des Phenols dargestellt worden.

Mit Kohlenwasserstoffen bildet m-Dinitrochlorbenzol Anlagerungsprodukte, z. B. mit Naphtalin Anthracen und Phenanthren[4]).

Die grosse Geneigtheit des Dinitrochlorbenzols, sein Chloratom auszutauschen, geht sogar soweit, dass aus tertiären Basen eine Methylgruppe unter Bildung von Chlormethyl abgespalten wird:

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + C_6H_5N(CH_3)_2 = C_6H_3(NO_2)_2N(C_6H_5)(CH_3) + CH_3Cl.$$

Dass thatsächlich die in der Gleichung zum Ausdruck gebrachte Auffassung die richtige ist, geht aus dem Um-

[1]) Ber. XI. 601.
[2]) Ber. XI. 602.
[3]) Ber. XII. 752.
[4]) Ber. XI. 602

stande hervor, dass der entstandene Körper nach der durch Erhitzen mit alkoholischem Kali erfolgten Zersetzung an Geruch und geringer Flüchtigkeit als ein Anilinderivat erkannt werden kann:

$$C_6H_3(NO_2)C_6H_5N(CH_3) + KOH = C_6H_3(NO_2)_2OK + C_6H_5NH(CH_3).$$

Die von vornherein um so wahrscheinlichere Reaktion:

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + C_6H_5N(CH_3)_2 = C_6H_3(NO_2)_2\ C_6H_4N(CH_3)_2 + HCl,$$

als das Benzotrichlorid bekanntlich mit Dimethylamilin zu einem Abkömmling des Triphenylmethans, dem Malachitgrün, führt, ist also nicht eingetreten, da sonst die Zersetzung mit alkoholischem Kali Dimethylamin hätte ergeben müssen:

$$C_6H_3(NO_2)_2 — C_6H_4N(CH_3)_2 + KOH = C_6H_3(NO_2)_2 — C_6H_4OK + NH(CH_3)_2$$

und bei der Einwirkung des m-Dinitrochlorbenzols auf Monomethylanilin das gleiche Produkt: Dinitromethyldiphenylamin resultiert. Die Abspaltung der Methylgruppe geht, wie Leymann[1]) zeigte, beim Dimethylanilin nicht mehr mit der Leichtigkeit vor sich wie beim Trimethylamin. Die Reaktionsfähigkeit des m-Dinitrochlorbenzols nimmt eben mit den abnehmenden basischen Eigenschaften der Amine, mit denen man es in Wechselwirkung bringt, ab. So muss man Metranitranilin unter Zusatz von MgO auf 200° im geschlossenen Rohre erhitzen, um eine Umsetzung, folgender Gleichung entsprechend, zu bewirken:

$$2\ C_6H_4(NH_2)(NO_2) + 2C_6H_3(NO_2)_2Cl + MgO = 2NH\begin{cases}C_6H_4(NO_2)\\C_6H_3(NO_2)_2\end{cases} + MgCl_2 + H_2O,$$

während ohne Zusatz von MgO keine Reaktion im gewünschten Sinne erfolgt.

---

[1]) Ber. XV. 1233.
[2]) Ber. IX. 1178.

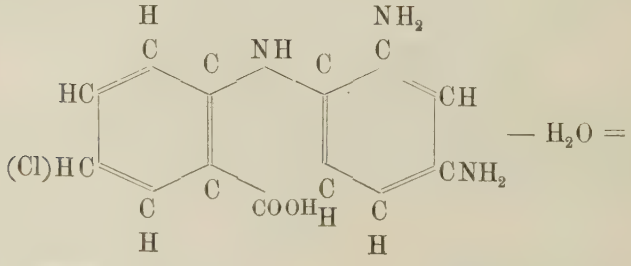
Auch bei der bereits erwähnten Einwirkung des m-Dinitrochlorbenzols auf Anthranilsäure[1]) muss eine Base, Ammoniak, zugegen sein, um die Reaktion nach folgender Gleichung hervorzurufen.

$$\overset{(1)}{C_6H_4(NH_2)COONH_4} + \overset{(2)}{C_6H_3(NO_2)_2Cl} + NH_3 =$$

$$C_6H_4\begin{cases}NH-C_6H_3\begin{cases}NO_2\\NO_2\end{cases}\\COONH_4\end{cases} + NH_4Cl$$

Es resultiert also neben Chlorammonium das Ammonsalz der m-Dinitrodiphenylaminoorthocarbonsäure, aus dem schliesslich mittelst Salzsäure die freie Säure gewonnen werden kann.

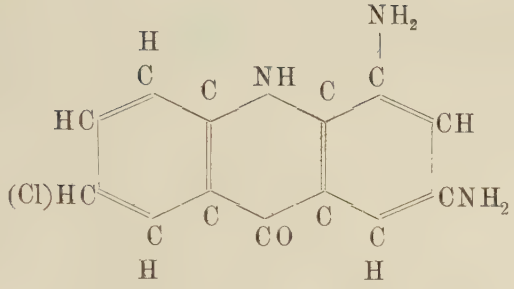
Durch Behandlung dieser Säure oder deren Chlorderivat — erhalten durch Einwirkung von Metadinitrochlorbenzol auf Metachloranthranilsäure — mit Reduktionsmitteln wie Zinnchlorür und Salzsäure gelangt man keineswegs nur zu dem entsprechenden Amidoderivat, vielmehr findet zu gleicher Zeit noch ein andrer Vorgang statt: unter glatter Abspaltung von einem Molekül Wasser bildet sich das Zinndoppelsalz einer Base, die keine saure Natur mehr, sowie überhaupt ganz andere Eigenschaften besitzt als das der Dinitrodiphenylaminoorthocarbonsäure entsprechende Reduktionsprodukt. Von den drei Möglichkeiten, welche überhaupt bei dem Austritt von einem Molekül Wasser in Betracht kommen:



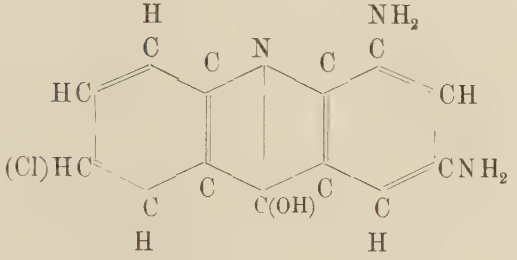
$- H_2O =$

[1]) Ber. XVIII. 1448.

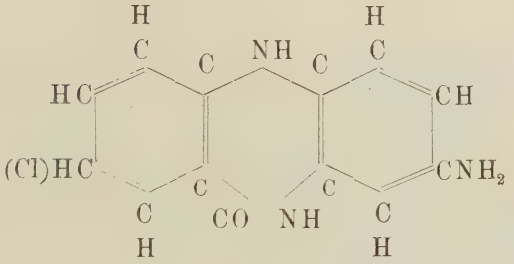
I.



II.



III.

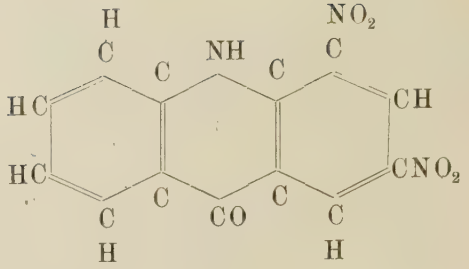


ist der neuen Base, wie Jourdan[1]) nachwies, die Formel I zuzuschreiben, d. h. sie entspricht einem Derivate des Hydroacridins und muss als Diamidohydroacridinketon bezeichnet werden. Da man nämlich durch Erhitzen der Dinitrodiphenylaminoorthocarbonsäure mit concentrirter Schwefelsäure gleichfalls ein Condensationsprodukt, wobei die Schwefelsäure zugleich den Eintritt einer Sulfogruppe bewirkt, unter Austritt eines Moleküls Wasser erhält und demselben von den beiden, hier nur in Betracht kommenden Formeln:

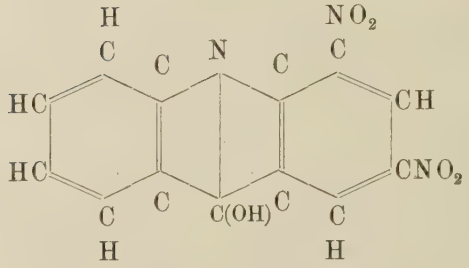
---

[1]) Ber. XVIII. 1448.

a)



b)



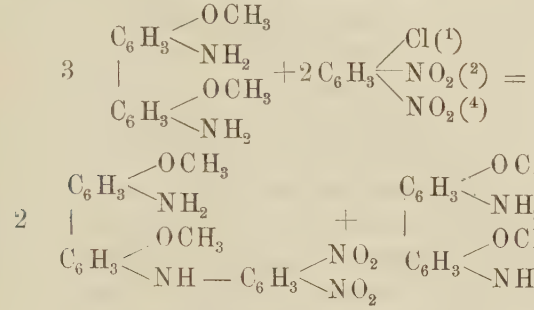
die Formel b) zukommt, wie aus seinen dem Acridin ähnlichen Eigenschaften hervorgeht, da sich ferner das reducierte Nitrocondensationsprodukt von dem durch direkte Reduktion der Dinitrodiphenylaminorthocarbonsäure erhaltenen wesentlich unterscheidet, so muss diesen Basen wegen des von Fr. Jourdan erbrachten Beweises von der Unmöglichkeit einer Anhydridbildung im Sinne der Formel III) die Formel I) zugeschrieben werden.

Die Frage, ob und in welcher Weise die Stellung der Amidogruppe für die Reaktion von Einfluss wäre, konnte von mir nun dahin entschieden werden, dass bei der Einwirkung des m-Dinitrochlorbenzols auf m-Toluidin, o-m-p-Xylidin, Pseudocumidin, Benzylamin, kein Unterschied in der Reaktion zu constatieren war. Vielmehr verlief dieselbe mit gleich guter Ausbeute im Sinne folgender Gleichung:

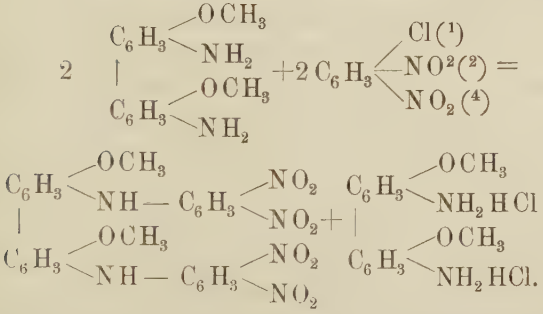
$$2RNH_2 + C_6H_3(NO_2)_2Cl = RNH_2HCl + R - NH - C_6H_3(NO_2)_2$$

In das Dianisidin konnten wie früher von Willgerodt in das Benzidin[1]) entweder ein oder zwei Dinitrophenylgruppen je nach den folgenden Gleichungen entsprechenden Mengenverhältnissen und äusseren Bedingungen eingeführt werden:

I.



II.



Die Reduktion der betreffenden Dinitrodiphenylaminderivate konnte, wie ich mich auch durch kleinere Versuche, ohne auf die Beschreibung der Reduktionsprodukte näher einzugehen, überzeugen konnte, nach dem von Nietzky[2]) für die Reduktion des unsymmetrischen Dinitrodiphenylamins angegebenen Verfahren mittelst Eisenspäne und zweiprocentiger Salzsäure ausgeführt werden. Nach einem andern Verfahren z. B. mit Zinnchlorür und Salzsäure dürfte es wohl sehr schwierig sein, die interessanten Diamidodiphenylamine, deren Studium sich gewiss lohnen würde, zu isolieren.

Anders indess gestalteten sich die Verhältnisse bei der Einwirkung des m-Dinitrochlorbenzols auf die 3 isomeren

[1]) Ber. IX. 980.
[2]) Ber. XXVIII. 2969.

Amidobenzoësäuren. Während nämlich die direkte Einwirkung auf die Metaverbindung fast ebenso quantitativ verlief wie auf die erwähnten Basen, konnte das gleiche Resultat bei der o- und p-Verbindung nicht erzielt werden. Es glückte auf dem bereits angedeuteten Wege keineswegs, zu den gewünschten Dinitrodiphenylaminoorthocarbonsäuren zu gelangen. Infolgedessen sah ich mich genötigt, die von Fr. Jourdan[1]) beschriebene Methode anzuwenden. Nur auf diese Weise, nicht durch die direkte Einwirkung des m-Dinitrochlorbenzols konnte ich zum Ziele gelangen.

Den Plan, die gewiss nicht so uninteressante Einwirkung des m-Dinitrochlorbenzols auch auf die Pyridine zu studieren, liess ich von vornherein fallen, da bereits von Lellmann Arbeiten hierüber vorlagen, aus denen zu ersehen war, dass er sich das Recht über das Gebiet selbst vorbehalten habe.

Die Umsetzung zwischen Piperidin[2]) und m-Dinitrochlorbenzol sowohl, als auch mit β-Methylpiperidin[3]) geht äusserst energisch von statten, während die Reaktionsfähigkeit durch die Einführung einer Methylgruppe in α-Stellung ausserordentlich geschwächt wird. Die grosse Nähe des Methyls, sowie anderer Radikale zur Imidgruppe verringert eben die Fähigkeit mit aromatischen Halogenverbindungen zu reagieren. Hierin würde jedenfalls die Thatsache, dass Coniin sich gegenüber m-Dinitrochlorbenzol als noch weniger wirksam als das Methylpiperidin beziehungsweise β-Methylpiperidin erweist, eine einfache Erklärung finden.

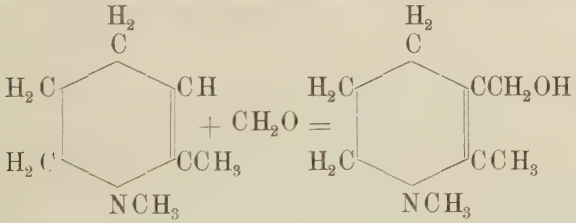
Als besonders bemerkenswert ist noch hervorzuheben, dass bei einem Versuche, das Dinitrophenylpiperidin partiell zu reducieren, neben der partiellen Reduktion gleichzeitig eine Chlorierung des Kernes eintritt. Man erhält also dabei neben Nitroamidophenylpiperidin Chlornitroamidophenylpiperidin.

---

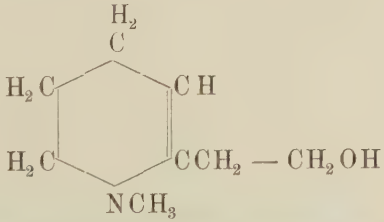
[1]) Ber. XVIII. 1448.
[2]) Ber. XXI. 2.2283.
[3]) Ber. XXIII. 1390.

Da von Ladenburg[1]) bereits Versuche über die Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure, von feuchtem Silberoxyd und frisch gefälltem Silberchlorid auf Tropin angestellt worden waren, so war es für mich von um so grösserem Interesse, genannte Reaktionen mit dem innerhalb der Pyridinreihe historisch so interessanten N-Methyl-α-pipecolylalkin anzustellen, als mir zugleich Gelegenheit geboten wurde, eine noch wenig untersuchte Base, das N-Methyl--α-vinylpiperidin, genauer zu untersuchen.

Was die Geschichte dieser Base anbelangt, so glaubte Lipp[2]), von seinem N-Methyl-α-oxäthylenpiperidin aus durch Abspaltung von Wasser zum N-Methyl-α-vinylpiperidin gelangen zu können. Allein dieser Meinung lag, wie Ladenburg[3]) durch den Abbau der Lipp'schen Base nachwies, eine irrtümliche Auffassung über die Anlagerung von Formaldehyd an N-Methylpipecolëin zu Grunde. Die betreffende Reaktion muss nämlich in folgender Weise formuliert werden:

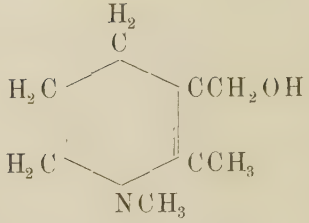


Der von Lipp N-Methyl-Δ_2-tetrahydro-α-oxäthylenpiperidin genannte Körper

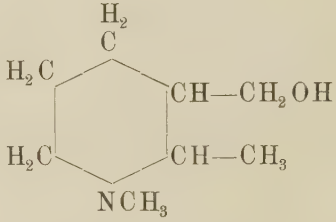


ist also als N-Methyl-α-Δ_2-pipecolëin-β-alkin zu bezeichnen:

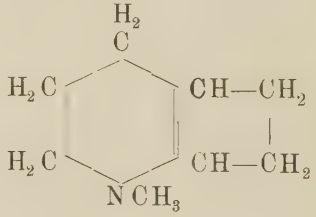
[1]) Annal. 217. 123.
[2]) Annal. 294, 149.
[3]) Annal. 301. 147.



Aus diesem Körper entsteht durch Aufnahme zweier Wasserstoffatome das N-Methyl-α-pipecolin-β-alkin, welches von Lipp fälschlicher Weise als N-Methyl-α-pipecolylalkin angesehen worden war:



Durch Wasserabspaltung resultiert aus genannter Base, indem sich ganz analog wie in der aromatischen Reihe die Tendenz der inneren Condensation in der Orthoreihe geltend macht, eine Base, welche Ladenburg als N-Methyl-α-β-aethylenpiperidin bezeichnet:



Lipp war also nicht zum N-Methyl-α-vinylpiperidin, sondern zum N-Methyl-α-β-aethylenpiperidin gelangt, wie aus der Reduktion desselben mit Zinn und Salzsäure hervorgeht, wobei bekanntlich N-Methyl-β-aethylpiperidin entsteht, woraus dann schliesslich durch Destillation im Salzsäurestrom

β-Aethylpiperidin gewonnen werden kann, welches endlich durch Destillation mit Zinkstaub β-Aethylpyridin liefert.

In der That dargestellt wurde das N-Methyl-α-vinylpiperidin von Ladenburg[1]) aus dem N-Methyl-α-pipecolylalkin durch mehrstündiges Erhitzen mit Eisessig und Schwefelsäure, beziehungsweise mit Salzsäure auf 180°. Da indessen seiner Zeit nur geringe Mengen Substanz zur Verfügung standen, ausserdem bei der in den Annalen erwähnten Darstellung die Bildung einer von dem entstandenen Hauptprodukte nicht zu trennenden, leicht flüchtigen Base beobachtet wurde, so wurde von mir die Darstellung des N-Methyl-α-vinylpiperidins von neuem ausgeführt. Infolge einer von mir angewandten Modifikation der früheren Methode konnte ich zu einer im Vacuum glatt siedenden Base gelangen, die durch Reduktion mit dem von Ladenburg[2]) und neuerdings gelegentlich der Reduktion des Picolylalkins auch von Lipp[3]) erhaltenen N-Methyl-α-aethylpiperidin identifiziert werden konnte.

Bei der Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf das N-Methyl-α-pipecolylalkin entstand das jodwasserstoffsaure Salz des N-Methyl-α-pipecolylalkinjodids $C_8H_{17}J_2$, eine der aus dem Tropin entstehenden isomeren Verbindungen.

Bei der Anwendung von 2 Molekülen feuchtem Silberoxyd auf 1 Molekül Jodid dagegen konnte ich beobachten, dass das N-Methylpipecolylalkin durch Ausschütteln mit Aether grösstenteils wiedergewonnen wurde, also nicht wie beim Tropin eine diesem isomere Verbindung resultierte. Der Vorgang verlief demnach im Sinne folgender Gleichung:

$$C_5H_9\begin{cases}NCH_3, HJ\\CH_2 - CH_2\,J\end{cases} + 2\,Ag(OH) =$$

$$C_5H_9\begin{cases}NCH_3\\CH_2 - CH_2\,OH\end{cases} + 2\,AgJ + H_2O$$

[1]) Ber. XXVI. 1051, Annal. 31, 136.
[2]) Ber. XXXI. 290.
[3]) Ber. XXXIII. 3516.

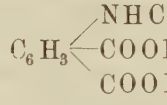
Ausserdem wurde noch in minimalen Mengen eine Base $C_8H_{15}N$ erhalten. Wenigstens konnte die Entstehung des N-Methyl-α-vinylpiperidins durch die vollständig durchgeführte Analyse seines Platinsalzes nachgewiesen werden.

Leider war mir schliesslich die Einwirkung von frisch gefälltem Silberchlorid nur soweit zu untersuchen möglich, dass bei Anwendung von 2 Molekülen Silberchlorid auf 1 Molekül Base ein in roten Krystallen sich abscheidendes Platinsalz erhalten wurde — das Goldsalz fiel ölig aus —, das trotz Zusatz von Salzsäure sich beim Umkrystallisieren zersetzte, sodass aus Mangel an Substanz von weiteren Versuchen vorläufig abgesehen werden musste.

Experimenteller Teil.

I.

Darstellung der Acetamidoisophtalsäure.



1 Molekül m-Acetxylid, erhalten durch Einwirkung von 1 Molekül m-Xylidin auf 1 Molekül Essigsäureanhydrid, vom Schmelzpunkt 120°, und 2 Moleküle Bittersalz wurden unter Zusatz von 10 ccm verdünnter Essigsäure in 3 l Wasser suspendiert und durch allmählichen Zusatz von 4 Molekülen $KMnO_4$ in 20procentiger Lösung oxydiert. Selbige liess ich zweckmässig aus einem Tropftrichter zufliessen, während ein Rührer eine gleichmässige Mischung bewirkte. Während der Oxydation wurde das Ganze auf dem Wasserbade auf circa 70—80° erwärmt, sodass jede Gasenentwicklung möglichst vermieden wurde. Der sich in reichlicher Menge abscheidende Braunstein wurde nach Beendigung der Reaktion heiss coliert, der Niederschlag mit siedendem Wasser ausgewaschen und nach dem Erkalten im Filtrat die freie Säure durch verdünnte Salzsäure oder Essigsäure in Form von weissen Nadeln gefällt.

In heissem Wasser schwer, leichter in Alkohol und Eisessig löslich. Weisse Nadeln aus Eisessig vom Schmelzpunkt 275°, wobei Zersetzung eintritt.

I. 0.1088 gr Substanz ergaben:
0,2150 gr CO_2 und 0,0403 gr H_2O.

II. 0,1937 gr Substanz ergaben:
0,3814 gr CO_2 und 0,0746 gr H_2O.
0,1178 g Substanz ergaben:
6,6 ccm Stickstoff bei 21° und 760,5 mm Druck.
Für die Formel $C_{10}H_9O_5N$

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	53.81	53,92 53.71
% H =	4.04	4.24 4.31
% N =	6.28	6.38.

Abspaltung der Acetylgruppe [1]).

Je 20 gr Acetamidoisophtalsäure wurden mit 100 ccm Schwefelsäure (3 Vol. H_2SO_4 und 2 Vol. H_2O) $^1/_2$ Stunde gekocht, wobei bald Lösung eintrat. Beim Eingiessen in viel Wasser fiel die freie Säure als gelbe Masse aus, die in Ammoniak gelöst und mit Tierkohle gekocht wurde. Durch Essigsäure wurde dann die Amidoisophtalsäure in schwach gelblich gefärbten Nadeln gefällt und nach mehrmaligem Umkrystallisieren schliesslich aus heissem Wasser in rein weissen Nadeln erhalten.

Weisse Nadeln, in heissem Wasser schwer, leichter in Alkohol löslich. Schmelzpunkt über 300°.

0,1236 gr Substanz ergaben:
0,2404 gr CO_2 und 0,0443 gr H_2O.
0,1542 gr Substanz ergaben:
11 ccm Stickstoff bei 22° und 760 mm Druck.
Für die Formel $C_8H_7O_4N$

	Berechnet:	Gefunden:
% C =	53.04	53.05
% H =	3.87	4.01
% N =	7.74	8.05.

[1]) Ber. XXV. 2. 2795.

Darstellung des m-Dinitrochlorbenzols.

$$C_6H_3\begin{cases}Cl & (^1)\\ NO_2 & (^2)\\ NO_2 & (^4)\end{cases}$$

Je 12 gr Chlorbenzol wurden allmählich in ein Gemisch von der dreifachen Menge Schwefelsäuremonohydrat und ebensoviel rauchender Salpetersäure eingetragen. Dabei durfte die Temperatur nicht über 30—40° steigen, was durch Kühlen mit Wasser leicht zu erreichen war. Nach 1—$1^1/_2$ stündigem Stehen wurde dann das Ganze in Wasser gegossen und zwar unter stetem Umrühren, in welchem sich der Nitrokörper nach einiger Zeit krystallinisch abschied. Schliesslich wurde die an der Luft getrocknete, gelbgefärbte Masse aus acetonfreiem Methylalkohol umkrystallisiert. Die schönsten Krystalle werden dadurch erzielt, dass je 11 gr Dinitrochlorbenzol in 15 ccm Methylalkohol bei 40° gelöst und dann an einem mässig warmen Orte sich selbst überlassen wurden; sonst fiel der Nitrokörper leicht ölig aus.

Gelbe, grosse Tafeln, in Methyl- und gewöhnlichem Alkohol leicht löslich, unlöslich in Wasser. Schmp. 50°.

Einwirkung des m-Dinitrochlorbenzols auf m-Toluidin, o-m-p-Xylidin, Pseudocumidin, Benzylamin und m-Amidobenzoësäure.

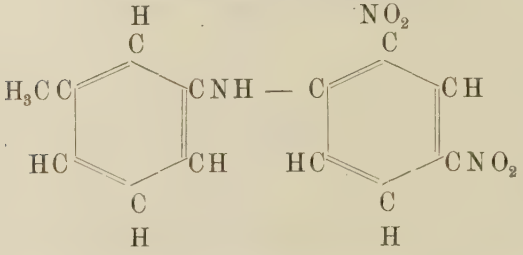
Die concentriert alkoholischen Lösungen obiger Basen wurden in den folgender Gleichung entsprechenden Mengenverhältnissen:

$$2RNH_2 + C_6H_3(NO_2)_2Cl = RNHC_6H_3(NO_2)_2 + RNH_2, HCl$$

mit m-Dinitrochlorbenzol auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit, etwa $^1/_2$ Stunde, schon war die Reaktion beendet. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde die gefärbte Masse abgesaugt, zunächst mit Wasser, in welchem die zu gewinnenden Nitrokörper unlöslich sind, dann mit wenig Alkohol gewaschen und schliesslich nach dem Trocknen aus Benzol oder Eisessig umkrystallisiert.

Das bei der Reaktion entstehenbe salzsaure Salz konnte natürlich aus dem Filtrate durch Einengen wiedergewonnen oder durch Zusatz von Natronlauge in die freie Base verwandelt werden. Die Ausbeute war in allen Fällen quantitativ.

o-p-Dinitrophenyl-m-Toluidin.



Orangefarbene Nadeln aus Eisessig vom Schmelzpunkt 160°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

0,1490 gr Substanz ergaben:

0,3117 g CO_2 und 0,0592 g H_2O.

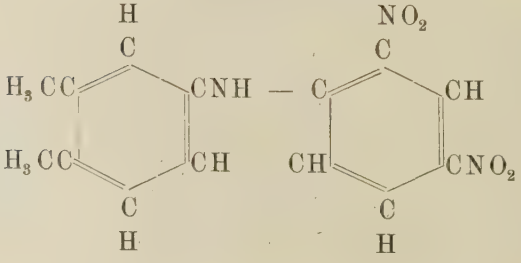
0,0998 gr Substanz ergaben:

13,8 ccm Stickstoff bei 23° und 750,9 mm Druck.

Für die Formel $C_{13}H_{11}N_3O_4$

Berechnet:	Gefunden:
$^0/_0$C = 57,14	57.05
$^0/_0$H = 4.03	4.41
$^0/_0$N = 15.38	15.52.

o-p-Dinitrophenyl-o-Xylidin.



Blutrote Nadeln aus Eisessig vom Schmelzpunkt 139°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwerer in Aether, unlöslich in Wasser.

0,1943 gr Substanz ergaben:

0,4176 gr CO_2 und 0,0840 gr H_2O.

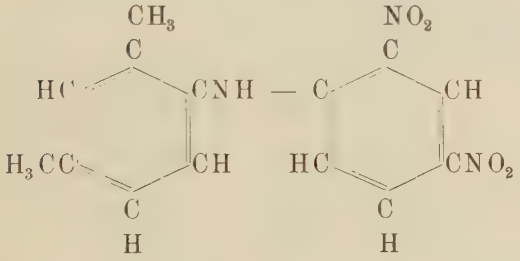
0,1125 g Substanz ergaben:

14,6 ccm Stickstoff bei 19° und 749,9 mm Druck.

Für die Formel $C_{14}H_{13}N_3O_4$

Berechnet:	Gefunden:
% C = 58.54	58.61
% H = 4.53	4.80
% N = 14.63	14.81.

o-p-Dinitrophenyl-m-Xylidin.



Rote Nadeln aus Benzol vom Schmelzpunkt 156—157°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Aether, unlöslich in Wasser.

0,2002 gr Substanz ergaben:

0,4320 gr CO_2 und 0,0840 gr H_2O.

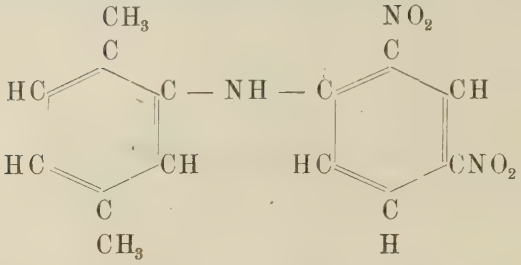
0,1048 gr Substanz ergaben:

13,5 ccm Stickstoff bei 21° und 752 mm Druck.

Für die Formel $C_{14}H_{13}N_3O_4$

Berechnet:	Gefunden:
% C = 58,54	58,85
% H = 4,53	4,66
% N = 14,63	14,61.

o-p-Dinitrophenyl-p-Xylidin.



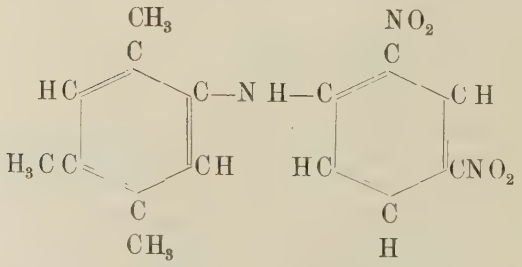
Orangefarbene Nadeln aus Eisessig vom Schmelzpunkt 150°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,1987 gr Substanz ergaben:
0,4273 gr CO_2 und 0,0833 gr H_2O.
0,1130 gr Substanz ergaben:
14,6 ccm Stickstoff bei 20° und 755 mm Druck.

Für die Formel $C_{14}H_{13}N_3O_4$

Berechnet:	Gefunden:
% C = 58,54	58,66
% H = 4,53	4,69
% N = 14,63	14,78.

o-p-Dinitrophenylpseudocumidin.



Hellgelbe Tafeln aus Eisessig, blutrote Nadeln aus verdünnter Essigsäure, die sich beim Trocknen gelb färben,

vom Schmelzpunkt 164—165°. In Eisessig leicht, schwerer in Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Wasser.

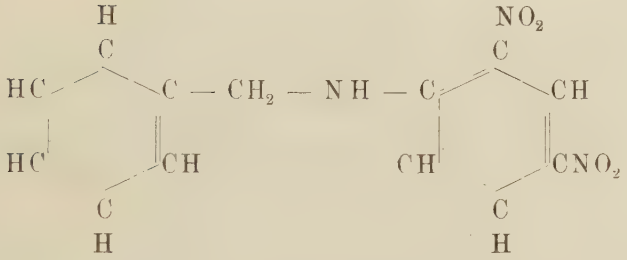
0,1642 gr Substanz ergaben:
0,3610 gr CO_2 und 0,0792 gr H_2O.

0.1356 gr Substanz ergaben:
16,8 ccm Stickstoff bei 22° und 756,5 mm Druck.

Für die Formel $C_{15}H_{15}N_3O_4$

Berechnet:	Gefunden:
% C = 59,80	59,95
% H = 4,98	5,34
% N = 13,95	14,07.

o-p-Dinitrophenylbenzylamin.



Gelbe, stark glänzende Nadeln aus Eisessig vom Schmelzpunkt 115°. In Eisessig, Benzol, Alkohol leicht löslich, schwer in Aether, unlöslich in Wasser.

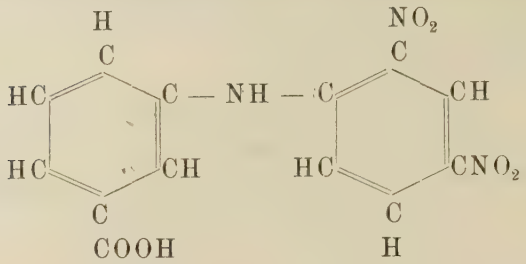
0,1825 gr Substanz ergaben:
0,3825 gr CO_2 und 0,0718 gr H_2O.

0,1134 gr Substanz ergaben:
15,4 ccm Stickstoff bei 20° und 743,2 mm Druck.

Für die Formel $C_{13}H_{11}N_3O_4$

Berechnet:	Gefunden:
% C = 57,14	57,02
% H = 4,03	4,37
% N = 15,38	15,51.

m-Dinitrodiphenylamino-m-carbonsäure.



Gelbe Nadeln aus Eisessig vom Schmelzpunkt 257°. In Eisessig, Alkohol, Aether ziemlich leicht löslich, unlöslich in kaltem, schwer in heissem Wasser.

0,1394 gr Substanz ergaben:

0,2641 gr CO_2 und 0,0430 gr H_2O.

0,1258 gr Substanz ergaben:

15.5 ccm Stickstoff bei 23° und 759,5 mm Druck.

Für die Formel $C_{13}H_9N_3O_6$

Berechnet:	Gefunden:
% C = 51,49	51,66
% H = 2,97	3,42
% N = 13,86	13,97.

Natriumsalz.

Dasselbe scheidet sich aus der durch Natriumhydrat neutralisierten Lösung beim Einengen auf dem Wasserbade in Form von achtseitigen, orangefarbenen Blättchen aus, die sich am besten aus heissem Wasser umkrystallisieren lassen.

In Aether unlöslich, in Alcohol nicht leicht, sehr leicht indessen in Wasser löslich. Gegen 270° zersetzt sich das Salz, nach starkem Erhitzen verpufft es plötzlich.

0,3680 gr Substanz ergaben:

0,0804 gr Na_2SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
% Na = 7,08	7,08.

Das Baryumsalz

krystallisiert aus der mit Baryumcarbonat neutralisierten Lösung in roten Nadeln aus.

In Aether unlöslich, nicht leicht löslich in Alkohol und Wasser. Gegen 270° bräunt sich das Salz, nach starkem Erhitzen verpufft es.

Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser ergab die Analyse Zahlen, die auf die Formel:

$$\left[C_6H_4\begin{matrix}NH-C_6H_3(NO_2)_2\\ COO\end{matrix}\right]_2 Ba + 3\ H_2O$$

stimmten.

0,4168 gr Substanz verloren bei 110°
0,0308 gr H_2O und lieferten 0,1230 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
% Ba	= 17,23	17,35
% H_2O	= 6,79	7,39.

Einwirkung des m-Dinitrochlorbenzols auf p-Amidobenzolsäure.

Da bereits von Fr. Jourdan[1]) die Dinitrodiphenylaminoorthocarbonsäure untersucht wurde, so war nur noch die Einwirkung des m-Dinitrochlorbenzols auf die p-Amidobenzoësäure zu studieren notwendig.

Molekulare Mengen der Säure und des m-Dinitrochlorbenzols wurden in Alkohol unter Zusatz überschüssigen Ammoniaks am Rückflusskühler erwärmt. Das sich in roten, glänzenden Kryställchen abscheidende Ammoniumsalz der Säure wurde mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen Nach dem Trocknen wurde es in fein gepulvertem Zustande auf dem Wasserbade mit concentrierter Salzsäure digeriert, wodurch die freie Säure in Form von gelben Nadeln gewonnen wurde.

---

[1]) Ber. XVIII. 1448.

Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 262°. Unlöslich in Wasser, Benzol, Ligroin, schwer in Alkohol, leicht löslich in Eisessig.

0,1543 gr Substanz ergaben:
0,2916 gr CO_2 und 0,0423 gr H_2O.

0,1301 gr Substanz ergaben:
15,9 ccm Stickstoff bei 24° und 761 mm Druck.

Für die Formel $C_{13}H_9N_3O_6$

Berechnet:	Gefunden:
%C = 51,49	51,53
%H = 2,97	3,07
%N = 13,86	13,96.

Das Baryumsalz

der Säure fällt aus der mit Baryumcarbonat neutralisierten, eingeengten Lösung in Form von roten Nadeln aus, die keinen charakteristischen Schmelzpunkt zeigen.

Unlöslich in Aether, nicht leicht löslich in Alkohol und Wasser. Nach starkem Erhitzen verpuffend.

0,2034 gr Substanz ergaben:
0,0636 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
%Ba = 18,49	18,38.

Einwirkung des m-Dinitrochlorbenzols auf Dianisidin.

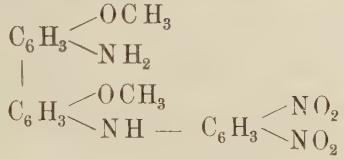
Monorthoparadinitrophenyldianisidin.

Die 3 Molekülen Base und 2 Molekülen m-Dinitrochlorbenzol entsprechenden Mengen wurden in alkoholischer Lösung unter Rückfluss 2 Stunden gekocht. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde die tief dunkelrote Masse zunächst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Eisessig umkrystallisiert.

Aus Eisessig dunkelrote Nadeln vom Schmelzpunkt 215—220°.

In Eisessig ziemlich leicht, schwerer in Benzol, Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Wasser.

In concentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich. Die Analysen ergaben Zahlen, die auf die Formel:



stimmten.

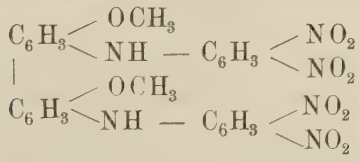
0,1932 gr Substanz ergaben:
0,4146 gr CO_2 und 0,0792 gr H_2O.

0,1024 gr Substanz ergaben:
12,5 ccm Stickstoff bei 22° nnd 749,8 mm Druck.

Für die Formel $C_{20}H_{18}N_4O_6$

Berechnet:	Gefunden:
%C = 58,54	58,54
%H = 4,39	4,59
%N = 13,66	13,74.

Diorthoparadinitrophenyldianisidin.



Die 2 Molekülen Base und 2 Molekülen Dinitrichlorbenzol entsprechenden Mengen wurden in 85 procentig, alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohre vier Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde der Röhreninhalt mit verdünnter Salzsäure, dann mit Alkohol und schliesslich mit Wasser ausgewaschen.

Braunrote Nadeln, die in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Durch Digerieren mit heissem Eisessig oder durch Lösen in concentrierter Schwefelsäure und vorsichtiges Fällen mit Wasser kann man schliesslich das Produkt einigermassen rein erhalten. Schmelzpunkt über 300°. In concentrierter Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe löslich. Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser fällt der Condensationskörper wieder in rotbraunen Flocken aus.

0,1527 gr Substanz ergaben:

0,3079 gr CO_2 und 0,0491 gr H_2O.

0,1041 gr Substanz ergaben:

13,5 ccm Stickstoff bei 21° und 753 mm Druck.

Für die Formel $C_{26}H_{20}N_6O_{10}$

Berechnet:	Gefunden:
$\%C = 54{,}17$	55,01
$\%H = 3{,}47$	3,60
$\%N = 14{,}58$	14,71.

II.

Picolylalkin[1]).

Aequimolekulare Mengen von α-Picolin und Paraformaldehyd wurden mit der Hälfte des Gesamtgewichtes Wasser verdünnt und im Digestor zehn Stunden auf 120—125° erhitzt. Dann wurde der nur schwach gefärbte Inhalt desselben nach Zusatz einiger Tropfen Natron durch Destillation mit Wasserdampf vom unverändertem Picolin befreit und auf dem Dampfbade eingedampft, bis der Geruch nach

---

[1]) Annal. 301. 124.

Aldehyd verschwunden war. Der Rückstand wurde mit viel Natron versetzt, die entstandene Base durch vielfach wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform extrahiert und über festem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Entfernung des Chloroforms wurde der Rückstand zweimal im Vacuum destilliert. Die Ausbeute an reiner Base betrug 25% des angewandten Picolins.

Farbloser, in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Aether schwer löslicher Syrup, der unter 15 mm Druck bei 120—121° siedet.

Pipecolylalkin[1]).

Das Picolylalkin wurde nach der Ladenburgschen Methode reduciert: 10 gr Picolylalkin wurden in der dreifachen Menge absoluten Alkohol gelöst. Die Lösung liess ich siedend heiss in dickem Strahle auf 40 gr in feine Stücke zerschnittenes, vorher durch Aether getrocknetes Natrium fliessen.

Dasselbe befand sich in einem mit T-Rohr, Tropftrichter und zwei hintereinander geschalteten aufsteigenden Kühlern versehenen Literkolben und wurde vor der Operation auf dem Dampfbade erwärmt. Sobald die stürmische Reaktion etwas nachliess, fügte ich siedenden, absoluten Alkohol hinzu, bis dessen Menge circa 0,5 l betrug. Der zweckmässig mit Tüchern zu umhüllende Kolben wurde bis zur vollständigen Lösung des Natriums mit Dampf erhitzt. Alsdann liess ich abkühlen und versetzte mit circa dem gleichen Volumen Wasser. Der Alkohol wurde möglichst bald, zunächst auf dem Dampfbade, schliesslich auf dem Sandbade abdestilliert und die rückständige, stark alkalische Flüssigkeit 4—5 mal mit viel Aether ausgeschüttelt, die Lösung über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet, der Aether verjagt und die Base destilliert. Nach zweimaliger Fraktionierung war sie rein. Ausbeute 50—60% der Theorie, Siedepunkt 227—228°.

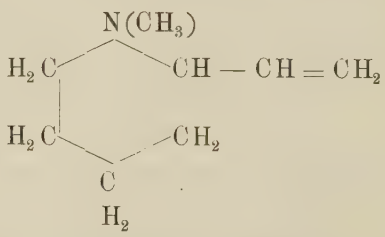
---

[1]) Annal 301 129.

N-Methyl-α-pipecolylalkin [1]).

Ein Teil Pipecolylalkin wurde in dem gleichen Volumen Wasser gelöst, mit einer Lösung von neun Teilen methylschwefelsaurem Kalium in 18 Teilen Wasser auf dem Wasserbade sechs bis acht Stunden erwärmt. Die Flüssigkeit war dann meistens neutral, manchmal sogar schwach sauer geworden. Sie wurde mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und dann wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, wodurch der Flüssigkeit ein phenolartiger, noch unbekannter Körper entzogen wurde. Schliesslich wurde die Base aus der stark alkalisch gemachten Lösung durch sehr häufiges Ausschütteln mit Aether gewonnen. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat und zweimaliger Destillation war sie rein. Farbloser, ziemlich geruchloser, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslicher Syrup. Ausbeute 50 % des angewandten Pipecolylalkins; Siedepunkt 228°.

Darstellung des N-Methyl-α-vinylpiperidins [2]).



8 gr N-Methyl-α-pipecolylalkin wurden mit der dreifachen Menge concentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohre zwei Stunden auf nur 165—175° erhitzt. Dann wurde der nur schwach gefärbte Röhreninhalt in einer Schale eingeengt, nach dem Erkalten mit Natron vorsichtig übersättigt und schliesslich mit Wasserdampf destilliert. Die Base ging als ein in Wasser schwer lösliches Oel über, das nach sorgfältigstem Trocknen, am besten durch längeres Stehen an

[1]) Annal 301. 132.
[2]) Ber. XXVI. 1061. Annal. 31. 136.

einem warmen Orte, nach zweimaliger Destillation bei einem Druck von 12 mm glatt bei 60° siedete.

Es ist eine farblose, flüssige, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Base von stark coniinartigem Geruch, die sich in Wasser schwer, leichter in Alkohol und Aether löst. Beim Stehen, sowie beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck polymerisiert sie sich, wodurch sie den charakteristischen Geruch verliert. Bei längerem Stehen tritt Bräunung der Flüssigkeit und Zersetzung ein.

0,0909 gr Substanz ergaben:
0,2556 gr CO_2 und 0,1010 gr H_2O.

0,1589 gr Substanz ergaben:
15,9 ccm Stickstoff bei 19° und 756,4 mm Druck.

Für die Formel $C_8H_{15}N$

Berechnet:	Gefunden:
$\%C = 76{,}80$	76,70
$\%H = 12{,}00$	12,44
$\%N = 11{,}20$	11,51.

Platindoppelsalz.

$(C_8H_{15}NHCl)_2 . PlCl_4$

Dasselbe fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung in Form von kleinen, glänzenden, rötlichen Nädelchen aus, die büschelig verwachsen sind. Lässt man die Lösung langsam verdunsten, so erhält man kleine Krystalle von pyramidenähnlicher Form.

Das Salz ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem Wasser dagegen leicht löslich. Schmelzpunkt 188°.

0,2134 gr Substanz ergaben:
0,2276 gr CO_2 und 0,1007 gr H_2O.

0,2387 gr Substanz ergaben:
9,5 ccm Stickstoff bei 24° und 751 mm Druck.

0,1729 gr Substanz ergaben:
0,0512 gr Platin.

Für die Formel $(C_8 H_{15} NHCl)_2 . PlCl_4$

	Berechnet:	Gefunden
% C =	29,06	29,09
% H =	4,85	5,28
% N =	4,24	4,45
% Pt =	29,55	29,62.

Golddoppelsalz.

$(C_8 H_{15} NHCl) . Au Cl_3$

Beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Goldchlorid fällt dasselbe zunächst ölig aus, erstarrt aber bald krystallinisch. Beim Umkrystallisieren gelingt es nur schwierig eine teilweise Reduktion und Ausscheidung von Gold vollkommen zu vermeiden. Am besten löst man in viel Wasser mittlerer Temperatur, worauf nach einiger Zeit das Goldsalz in kurzen, verwachsenen Krystallen ausfällt.

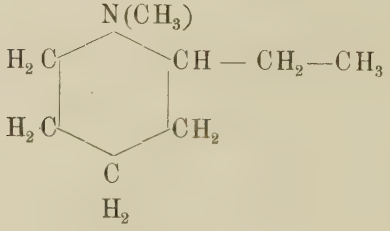
Es ist in kaltem Wasser schwer, dagegen in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und schmilzt unschwer bei 115—120°.

0,2381 gr Substanz ergaben:
0,1025 gr Au.

Für die Formel $(C_8H_{15}NHCl) . AuCl_3$

	Berechnet:	Gefunden:
% Au =	42,36	42.21.

Reduktion der Base zu N-Methyl-α-aethylpiperidin[1]).



[1]) Ber. XXXI. 290. Ber. XXXIII. 3516.

Je 4 gr. N-Methyl-α-vinylpiperidin wurden mit der gleichen Menge Wasser versetzt und unter Kühlung in die sechsfache Menge Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,10 eingetragen. Dann wurden 8 gr Zinn hinzugefügt und das Ganze am Rückflusskühler zwei Tage erhitzt, wobei natürlich die Säure oder das verbrauchte Zinn ergänzt wurden. Ein Ueberschuss an Säure musste indessen vermieden werden, weil hierdurch die ohnehin äusserst geringen Ausbeuten wesentlich vermindert werden. Nach dem Erkalten wurde mit Alkali übersättigt, mit Wasserdampf destilliert, wobei die Base leicht überging, über Kali getrocknet und destilliert.

Das N-Methyl-α-aethylpiperidin ist eine farblose, flüssige, ziemlich leicht flüchtige Base, die in Wasser sehr schwer löslich ist. Beim Stehen bräunt und zersetzt sie sich. Siedepunkt 152°.

Golddoppelsalz.

$C_7H_{14}N(CH_3).HCl.AuCl_3$.

Dasselbe fällt auf Zusatz von der entsprechenden Menge Goldchlorid krystallinisch aus. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser bildet es nadelförmige, glänzende, gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 119—120°.

In kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser und Alkohol löslich, Schmelzpunkt 119—120°.

0,2283 gr Substanz ergaben:
0,0961 gr Au.

Für die Formel $C_8H_{17}NHCl.AuCl_3$

Berechnet:	Gefunden:
% Au = 42,18	42.09.

Quecksilberdoppelsalz.

$C_7H_{14}N(CH_3).HCl.\ 6HgCl_2$

Beim Versetzen der heissen, ziemlich verdünnten Lösung des salzsauren Salzes der Base mit Sublimatlösung, fällt dasselbe beim Erkalten in Form von lebhaft glänzenden, kleinen rhomboëdrischen Krystallen aus.

In kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich, Schmelzpunkt unscharf 201 -206°, wobei das Salz zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt.

0,2111 g Substanz ergaben:
0,1644 gr HgS.

Für die Formel $C_8H_{17}NHCl.\ 6HgCl_2$

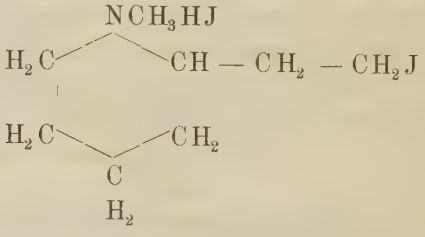
Berechnet:	Gefunden:
$\%_0Hg = 67{,}07$	67,14.

Das Pikrat

$C_7H_{14}N(CH_3).\ C_6H_2(NO_2)_3OH$

erhält man aus der ätherischen Lösung in kleinen, gelben Nadeln; aus heissem Wasser umkrystallisiert, in langen, gelben, glänzenden Nadeln, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Schmelzpunkt 175—176°.

Darstellung des jodwasserstoffsauren Salzes des N-Methyl-α-pipecolyalkinjodids.



4 gr Base wurden mit 18—20 gr rauchender, bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von $^1/_4$—$^1/_2$ gr rotem Phosphor im Bombenofen 10 Stunden auf 120—125° erhitzt. Der mit wenig Wasser gefällte Röhreninhalt wurde einmal aus sehr wenig heissem Wasser und zweimal aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 8 gr.

Weisse, bisweilen schwach gelb gefärbte, in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 163°.

Löst man in wenig Alkohol und fällt dann mit Aether, so erhält man einen niedrigeren Schmelzpunkt 155—158°. Indessen stimmten die Analysen beider Produkte auf die Formel $C_8H_{17}NJ_2$ gut.

I. 0,1724 gr Substanz ergaben:
0,1581 g CO_2 und 0.0698 gr H_2O.

II. 0,1827 gr Substanz ergaben:
0,1687 gr CO_2 und 0,0945 gr H_2O.

0,1908 gr Substanz ergaben:
6,9 ccm Stickstoff bei 24° und 741 mm Druck.

0,2263 gr Substanz ergaben:
0,2793 gr AgJ.

Für die Formel $C_8H_{17}NJ_2$

Berechnet:	Gefunden:
% C = 25,20	25,01 25,20
% H = 4,46	4,49 4,60
% N = 3,67	4,02
% J = 66,67	66,69.

Behandlung mit feuchtem Silberoxyd.

10 gr Jodid wurden mit der zwei Molekülen entsprechenden Menge feuchtem Silberoxyd heftig und mehrmals geschüttelt. Nach einigem Stehen wurde das ausgeschiedene Silberjodid abfiltriert, das Filtrat alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Es ging nur äusserst wenig Base und zwar erst nach einiger Zeit über, von der ein vollständig analysiertes Platinsalz auf das N-Methyl-α-vinylpiperidin stimmte. Der grösste Teil des Jodids wurde indessen aus dem bei der Destillation verbliebenen Rückstande durch Ausschütteln mit Aether als N-Methyl-α-pipecolylalkin wiedergewonnen.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Geheimrat Professor Dr. Ladenburg für das mir von ihm gütigst zur Verfügung gestellte N-Methyl-α-pipecolylalkin, dessen Darstellung sehr zeitraubend ist, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Vita.

Natus sum Martinus Heidrich Silesius a. d. XVII. cal. Novembris anno MDCCCLXXVI patre Carolo et matre Ernestina e gente Schlenker, quos praematura morte mihi ereptos valde lugeo. Fidei adductus sum evangelicae. Primis litterarum elementis imbutus puer decem annorum in Orphanotropheum Halense ab A. H. Francke conditum receptus sum. Ibi cum novem per annos Scholam Latinam, cuius praeceptoribus gratum piumque animum semper servabo, frequentassem, testimonium maturitatis mense Martio anni LXXXXVII adeptus sum. Ac primum Almae Matris Fridericae Guilelmae Berolinensis per septem semestria, deinde per duo Viadrinae Vratislaviensis civibus academicis rite adscriptus rebus philosophicis, physicis, mineralogicis, mathematicis, maxime chemicis operam dedi. Docuerunt me viri illustrissimi:

Baumgartner, Blasius, Dambach, Dames, Ebbinghaus, Finkener, E. Fischer, Gabriel, Heydweiller, Hintze, Jahn, C. Klein, Ladenburg, Landolt, O. E. Meyer, Rosenheim, Scholtz, Stumpf, Tenne, Warburg, Wichelhaus, Witt.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago quam maximas.

Thesen.

I.

Von den bereits aufgestellten Campherformeln wird die Bredtsche am meisten den Eigenschaften des Camphers gerecht.

II.

Den Thatsachen, welche dem Berthelotschen Satze der maximalen Arbeit entsprechen, muss ein allgemein giltiges Princip zu Grunde liegen.

III.

Das natürliche Vorkommen des gediegenen Selens ist bis jetzt noch nicht erwiesen.